

杉科树脂成分的研究

I. 米德杉木树脂的倍半萜及二萜物质

丁靖坤 (中国科学院昆明植物研究所)

刘和林 (四川省林科所)

濮全龙 (广西医药研究所)

米德杉木 (*Cunninghamia unicanaliculata* var. *pyramidalis* D. Y. Wang et H. L. Liu) 为四川林科所发现的杉木属新种德昌杉木的一新变种, 本文报道其化学成分, 为探讨种间的演变与化学成分的关系提供依据。

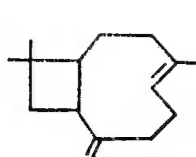
本实验所用树脂采于四川省德昌县, 从树干上割皮收集 (树脂若不即时处理, 各成分含量发生显著变化)。新鲜树脂为乳白色粘稠状液体, 以丙酮溶解, 除去大量不溶物, 减压回收丙酮, 得油水混合液体, 冷却后用乙醚抽提, 抽提液用无水硫酸钠干燥, 回收乙醚后的残留物再以石油醚处理, 得可溶于石油醚的胶状物。

脂溶性抽提物, 经气相色谱分析, 除显示 α -蒎烯、柠檬烯等单萜成分外, 尚有八个主要色谱峰。我们用硅胶、氧化铝 (上海市五四农场化学试剂厂出品)、及含7.5%硝酸银的硅胶、氧化铝柱反复层析, 洗脱剂均先用石油醚 (60—90°C, 重蒸) 继用石油醚-乙醚 (95:5, 90:10, 80:20), 将八个化合物逐一分离, 经鉴定为: α -丁香烯 (α -caryophyllene) (I), β -芹子烯 (β -selinene) (II), 海松-8, 15-二烯 (pimara-8, 15-dinene) (III), 反式-泪柏烯 (trans-biformene) (IV), 海松醛 (pimaradineal) (V), 海松醇 (pimaranol) (VI), 反式-刺柏醇 (trans-communol) (VII) 及反式-刺柏酸 (trans-communic acid) (VIII)。

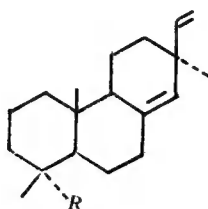
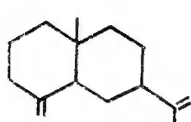
刺柏酸前人^[8, 9, 10]是通过制备成盐或甲酯来鉴定, 测定熔点的纯品也是先制成钠盐分离, 再经酸化后得到^[7]。我们是直接从树脂分离获得。

海松-8, 15-二烯、海松醛及海松醇文献记载^[3, 4]为人工合成, 尚未查到天然存在。

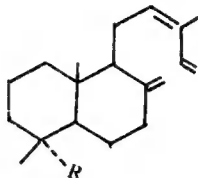
各化合物首先用层析方法进行分离, 以气相色谱检查分离纯度。纯品通过测定红外、紫外、核磁共振及其他物理常数来确定其结构, 最后又做色谱/质谱测定肯定他们的化学组成。



(I)

(III) $R = \text{CH}_3$ (V) $R = \text{CHO}$ (VI) $R = \text{CH}_2\text{OH}$ 

(II)

(IV) $R = \text{CH}_3$ (V) $R = \text{CH}_2\text{OH}$ (VI) $R = \text{COOH}$

α -丁香烯 (I): 从石油醚洗脱部分得到。无色油状液体。 $[\alpha]_D^{25} + 1.9^\circ$ (氯仿, $C, 4.22$)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$: 3080, 1775, 1635, 885 ($>\text{C}=\text{CH}_2$) 1380, 1365

($>\text{C}=\text{CH}_3$)。 $^1\text{H NMR } \delta$: 0.95, 0.95 (共 6 H, s, $=\text{C}=\text{CH}_3$), 1.60 (3 H, s, $\geq\text{C}-\text{CH}_3$), 4.84, 4.95 (2H, bs, $=\text{CH}_2$), 5.31 (1H, m)。MS m/e : 204 (M^+), 189, 161, 133, 107, 93 (基峰), 81, 69, 55。以上数据与 α -丁香烯一致^[1]。

β -芹子烯 (II): 从石油醚洗脱部分分得。无色油状液体。 $[\alpha]_D^{25} + 18.2^\circ$ (氯仿, $C, 0.33$)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$: 3080, 1775, 1650, 890。 $^1\text{H NMR } \delta$: 0.80 (3H, s, $-\text{CH}_3$), 1.70 (3H, s, $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$), 5.29, 4.70 (共 4 H, $2 \times =\text{CH}_2$)。MS m/e : 204 (M^+), 189, 175, 161, 147, 133, 121, 107, 105, 93, 81, 67, 55。其 IR, MS 及 $^1\text{HNMR}$ 与 β -芹子烯一致^[2]。

海松-8, 15-二烯 (III): 石油醚洗出物, 冰箱放置结晶, 后石油醚重结晶, mp 38—40°C。 $[\alpha]_D^{25} + 82.4^\circ$ (氯仿, $C, 1.28$)。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$: 207nm。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$: 3080, 1639, 995, 910, ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1660, 839 (三取代双键), 1380, 1365 ($>\text{C}=\text{CH}_3$)。 $^1\text{H NMR } \delta$: 0.84, 0.88, 0.97 (共 12H, s, $4 \times -\text{CH}_3$), 5.19 ($W_{1/2} = 9 \text{ cps}$, $>\text{C}=\text{CH}$) 5.75, 4.88, 4.84 (各 1 H, $J_{AB}=10\text{Hz}$, $J_{AC}=17\text{Hz}$, $J_{BC}=2 \text{ Hz}$, $H_A>\text{C}=\text{C}<\text{H}_B$), 2.21 (1 H, C_9-H)。MS m/e : 272 (M^+), 257 (强峰), 230, 187, 176, 161, 137, 119, 105, 95, 69。从 IR 及 $^1\text{H NMR}$ 数据, 特别由 $H>\text{C}=\text{C}<\text{H}$ 及 $\text{C}_{14}-\text{H}$ 的峰形结构、耦合情况和化学位移来判断^[3, 4, 5] 该化合物为海松-8, 15-二烯。

海松醛 (V): 自乙醚-石油醚 (5:95) 洗脱部分再经 G. R. T 试剂 (Girard's Reagent T) 处理纯化得到。油状液体。 $[\alpha]_D^{22} + 85.1^\circ$ (氯仿, C, 0.094)。IR $\nu_{\max}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$: 3078, 1640, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1665, 838, ($>\text{C}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{H}$), 2680, 1728 ($-\text{CHO}$)。 ^1H NMR δ : 0.97, 1.01, 1.08, (各 3H, s, $3\times-\text{CH}_3$) 5.19 ($\text{W}_{\frac{1}{2}} = 9 \text{ cps}$, $-\text{CH}=\text{C}<$) 5.75, 4.88, 4.84 (各 1 H, $\text{J}_{\text{AB}}=10\text{Hz}$, $\text{J}_{\text{AC}}=17\text{Hz}$, $\text{J}_{\text{BC}}=2\text{Hz}$, $\text{H}_\text{A} >\text{C}=\text{C}<\overset{\text{H}_\text{C}}{\text{H}_\text{B}}$) 9.24 (1H, s, $-\text{CHO}$)。MS m/e : 286 (M^+), 271, 257, 243, 215, 187, 161, 133, 105, 95, 81。化合物 V 与 III 比较, 多一醛基, 少一甲基, 推断为海松醛。

海松醇 (VI): 室温为油状液体, 置冰箱中可以结晶。 $[\alpha]_D^{22} + 98.9^\circ$ (氯仿, C, 1.25)。MS m/e : 288 (M^+), 273, 257, 230, 187, 161, 135, 119, 105, 81。化合物 VI 与 V 比较, 区别在于其 IR $\nu_{\max}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$: 3350, 1040; ^1H NMR δ : 3.15, 3.42 (2H, AB系统, $\text{J}=11\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$) 显示有伯醇存在, 醛基信号消失, 三个甲基 δ 值为 0.79, 0.97, 0.99, 4 位上角甲基的 δ 值由 1.08 (V) 移向高场至 0.79, 显然是由于 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 取代了 $-\text{CHO}$ 所致。因此, VI 应为海松醇^[5]。

反式-刺柏酸 (VII): 石油醚-乙醚洗脱部分, 石油醚重结晶, mp $120-122^\circ\text{C}$ 。可溶于 2N NaOH 溶液。 $[\alpha]_D^{14} + 40.9^\circ$ (氯仿, C, 0.78)。元素分析: $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 计算值 (%) C, 79.47, H, 9.93。实验值 (%) C, 79.57, H, 9.96。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$: 232 nm (ϵ 28000)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3430, 1687, 1405, 1278, 945 ($-\text{COOH}$) 1605 ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$), 1790, 1640, 890, 990, 905 ($\text{C}=\text{CH}_2$)。 ^1H NMR δ : 10.30 (1H, $-\text{COOH}$), 6.33 ($\text{J}=17, 10\text{Hz}$, $-\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.41 (1H, $-\text{CH}=\text{C}-$) 5.03, 4.08 (2H, $\text{J}=10\text{Hz}$, $\text{J}=17\text{Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.82, 4.48 (2H, $=\text{CH}_2$) 1.75, 1.17, 0.76 ($3\text{H}\times 3$, $3\times-\text{CH}_3$)。MS m/e : 302 (M^+), 287, 246, 231, 175, 147, 135, 121, 105, 81。以上数据显示化合物 VII 为反式-刺柏酸^[6, 7, 8, 9, 10]。

反式-刺柏醇 (VIII): 自石油醚-乙醚 (80:20) 洗脱部分得到, 室温为粘稠状液体, 置冰箱中可结晶。 $[\alpha]_D^{22} + 36.2^\circ$ (氯仿, C, 0.88)。MS m/e : 288 (M^+), 273, 257, 207, 175, 147, 135, 95, 81。化合物 VIII 测定了 IR、UV 及 ^1H NMR 谱, 与刺柏酸比较, 在 IR 谱中, 有 3250, 1035 cm^{-1} 吸收峰 (伯醇), 而 $-\text{COOH}$ 吸收峰消失。在 ^1H NMR 谱中, 出现了 δ 3.10, 3.34 (2H, AB系统, $\text{J}=11\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$) 峰, 而 δ 10.30 峰消失, C_4 角甲基, 由 δ 1.17 (VII) 向高场移动至 δ 0.99, 这显然是与之相连的 $-\text{COOH}$ 换成了 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 减弱了去屏蔽作用的结果。由此可知, 化合物 VIII 应是反式-刺柏醇^[9]。

反式-泪柏烯 (IV): 自石油冲洗部分得到, 油状液体。 $[\alpha]_D^{22} + 42.6^\circ$ (氯仿, C, 0.33)。MS m/e : 272 (M^+), 257, 216, 191, 135, 95, 81。其 UV, ^1H NMR 谱

与刺柏酸、刺柏醇基本一致, 在 ^1H NMR谱中, 多了一个 δ 0.81 (3H, s, $-\text{CH}_3$)峰, 而 $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 峰消失。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}} \text{cm}^{-1}$: 1606 ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$), 3079, 1780, 1642, 888 (环外双键) 990 ($>\text{C}=\text{CH}_2$) 1388, 1366 ($>\text{C}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$)。以上数据显示化合物IV应为反式-泪柏烯^[6]。

本研究采用IR-450型红外分光光度计测定红外光谱; UV-210A型分光光度计测定紫外光谱; WH-90波谱仪测定核磁共振, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS为内标; 色谱/质谱联用为MAT-311仪测定, 5%SE-30柱, 180—230°C, 8°C/min程序升温, 进样度240°C, 氮气流量18ml/min。

致谢: 本研究工作在周俊同志指导下进行, 杨仁洲同志参加定稿, 易元芬、秦润保、雷泽摸同志参加提取分离工作, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Japan Perfumery and Flavouring Association, 1973: Spectrol Atlas of Terpenes and the Related Compounds, 38—39.
- [2] ibid, 202—203.
- [3] E. Wenkert etc, 1965: The Proton Magnetic Resonance Spectral Characteristics of Tricyclic Substances, J. O. C. 30: 713—722.
- [4] R. E. Iceland etc, 1963: Experiments Directed toward the Synthesis of Terpenes, IV. The Synthesis of (\pm)-Sandaracopimaradinene and (\pm)-pimaradiene. J. O. C. 28: 6—16.
- [5] E. Wenkert etc, 1961: The stereochemistry of Rimuene, J. A. C. S. 83: 998—1000.
- [6] R. M. Carman etc, 1961: J. C. S. ? : 2187.
- [7] N. Narasimhachari etc, 1961. The Chemical Composition of the Wood and Bark extractives of *Juniperus horizontalis* Moench Canada. J. Chem. 39: 2572—2581.
- [8] V. P. Auya etc, 1961: Chemistry of the Natural order Cupressales-41. the structure and stereochemistry of Communic acid, Tetrahedron, 16: 255—263.
- [9] B. R. Thomas, 1966: The Chemistry of the Order Araucariales Part 4. The Bled Resins of *Agathis australis*, Acta. Chem. Scand, 20: 1074—1081.
- [10] T. Norin, 1965: The Configuration of Communic Acid, Acta. Chem. Scand. 19: 1020—1021.

STUDIES ON THE RESIN CONSTITUENTS OF TAXODIACEAE

I. SESQUITERPENE AND DITERPENE COMPONENTS OF THE RESIN FROM CUNNINGHAMIA UNICANALICULATA VAR. PYRAMIDALIS

Ding Tingkai (*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Liu Helin (*Sichuan Institute of Forestry*)

Pu Quanlong (*Institute of Medical and Pharmaceutical Science of Guangxi, Nanning*)

This paper reports the chemical constituents of the resin from *Cunninghamia unicanaliculata* var. *pyramidalis*.

On the basis of the observation made on GC and TLC, we found the resin contains more than ten components, two of them are monoterpenes (α -pinene and limonene). The other eight components were isolated from petroleum ether extract of resin. By spectroscopic data (UV, IR, NMR and GC/MS) the eight compounds were identified as α -caryophyllene (I), β -selinene (II), pimara-8, 15-dinene (III), trans-biformene (IV), pimaradienol (V), pimaranol (VI), trans-communol (VII), and trans-communic acid (VIII), respectively.